Известия АН Армянской ССР, Науки о Земле, 2, 68—77, 1977

УДК 550.89:550.42

А. А. АВАКЯН, Г. М. МКРТЧЯН

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ МОДЕЛИРОВАННЫХ НОРМАЛЬНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

Одной из важных, широко используемых в геологии характеристик поведения химических элементов является статистический закон и параметры распределения их содержаний.

В геохимической практике считается, что наиболее распространенными законами распределения содержаний элементов являются нормальный и логнормальный законы, реже встречаются распределения Пирсона, Пуассона. При этом характер закона используется для генетических выводов [1, 2, 4—6, 9, 11, 12]. Однако, видимо, во всех случаях геолого-геохимических исследований исходным материалом для генетической интерпретации служат распределения аналитических оценок истинных содержаний. Известно, что аналитический метод вносит определенную погрешность в указанные оценки. Очевидно, что определенным образом искажается также исходное распределение оцениваемых содержаний, что, как правило, не учитывается во множестве геохимических работ.

Целью настоящей работы является выявление степени и характера изменения исходного распределения при наложении аналитической дисперсии.

Вместе с тем, результаты работы позволяют получить объективную информацию о величине погрешности аналитического метода, определение которой является актуальной задачей [7, 10].

Поставленная задача решается путем моделирования процесса аналитической оценки природного распределения. В качестве природного (исходного) распределения взяты смоделированные указанным ниже способом распределения с заданным законом и параметрами.

Одни и те же распределения оценены аналитическими методами различной точности, что дает возможность выяснить влияние величины погрешности анализа на оценку исходного распределения. Известно, что такая задача теории вероятностей рассматривается как сумма (в частном случае как композиция) законов распределения и ее решение может осуществляться теоретически. Однако для теоретического решения необходимы функции составляющих распределений. На практике оказывается, что закон распределения ошибки анализа не всегда устанавливается однозначно, а его дисперсия—величина непостоянная, в связи с чем задача решена указанным ниже способом экспериментального моделирования.

Прежде всего составляется ряд нормальных распределений содержаний элементов с заданными параметрами: средним (m), дисперсией (σ^2), асимметрией (A) и эксцессом (E). Определяется размах концентраций, соответствующий крайним значениям ($m \pm 3\sigma$) совокупности распределений, который делится на равные интервалы. Для каждого распределения определяется плотность вероятности f(X) концентраций, соответствующих серединам этих интервалов:

$$f(X) = \frac{f(t)}{\sigma},$$

где $t = \frac{X - m}{\sigma}$, а $f(t)$ — нормированная функция нормального распределения, значения которой определялись по табличным данным.

Число проб (n_i) с данной концентрацией (X_i), соответствующее найденной плотности вероятности $f(X_i)$, определялось из выражения:

$$n_i = Nf(X_i),$$

где N — общее число проб, составляющих данное распределение.

Число проб данной концентрации, необходимое для реализации совокупности распределений, определяется по тому распределению, где данная концентрация представлена наибольшим числом проб. Общее число проб всех концентраций определяется как сумма чисел проб, установленных для каждой концентрации.

В соответствии с вышеизложенным в описываемом эксперименте было составлено шесть нормальных распределений в пределах 2,5 десятичных порядков концентраций: 0,00005—0,01% для одной и 0,0005—0,1% для другой группы элементов. Указанные интервалы концентраций характерны для геохимической и спектроаналитической практики. Распределения содержаний второй группы элементов характеризуются параметрами, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Параметры моделированных распределений

Параметры	Распределения					
	I	II	III	IV	V	VI
m (%)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,025	0,085
σ (%)	0,005	0,01	0,015	0,0165	0,005	0,005
V (%)	10	20	30	33	20	5,9

Первые четыре распределения (I—IV, табл. 1) имитируют природные нормальные распределения с широко варьирующей относительной дисперсией, нижний предел которой соответствует коэффициенту вариации прецизионных методов анализа (10%), а верхний (33%)—

почти максимально возможной при нормальном распределении (33, 33...%).

Распределения I, V и VI (табл. 1) имели целью изучить также влияние особенностей распределения погрешностей анализа для концентраций в начале и в конце десятичного порядка концентраций.

Для реализации указанных распределений в виде проб использованы стандартные (ГА и СА на гранитной основе) и изготовленные нами эталоны.

Концентрации элементов в эталонах представляют собой ряд чисел, составляющих арифметическую прогрессию с «разностью» $d=0{,}0005\%$ и первым членом $C_1=0{,}0005\%$ для элементов *Co, Mo, W, Ag, Bi, Cd, Sn, Ge* (1-й ряд) и соответственно $d'=0{,}005\%$ и $C'_1=0{,}005\%$ для *Ni, Ga, Pb, Sb, As, Zn* (2-й ряд).

Обе серии элементов совмещены в одних эталонных пробах, т. е. в каждом образце содержатся элементы обоих рядов, при этом концентрации для второго ряда на порядок выше, чем для первого. Общее число эталонных проб—21. На основе эталонов *ГА* и *СА* нами получен комплексный «головной» эталон, содержащий элементы первого ряда в концентрации 0,01% и второго—0,1%. Остальные эталоны готовились из головного методом параллельного разбавления, в отличие от общепринятого «последовательного», при котором, как известно, последующий эталон с более низкой концентрацией элементов готовится из предыдущего. Единовременно для всех эталонов взвешивались расчетные порции головного эталона и разбавителя—«стерильной» гранитной основы.

Эталоны готовились в порядке возрастания концентраций элементов. Ранее взвешенные порции головного эталона и гранитной основы перетирались в агатовой ступке в присутствии спирта. Для тех эталонов, у которых навески основы и головного эталона различались более чем в три раза, разбавление и истирание производилось в 2—3 этапа. По окончании истирания эталоны высушивались до комнатной влажности.

Описанный метод изготовления эталонов, обеспечивая единовременность взвешивания всех навесок и исключая возможность передачи погрешности, допущенной при изготовлении одной концентрации всем последующим, повышает точность их изготовления.

К достоинствам метода следует также отнести возможность изготовления эталонов от низких концентраций к высоким, исключающую опасность их взаимного «заражения», а также бо́льшую однородность и идентичность гранулометрического состава всех эталонных концентраций.

Рандомизация последовательности 205 спектральных анализов изготовленных эталонов проведена с помощью таблицы случайных чисел.

Анализ выполнен на спектрографе ДФС-13 с использованием стандартного образца ВНИИСО № 55-а в качестве фиксатора фотографических условий [3].

Применены три варианта спектрального анализа: полуколичественный (1), приближенно-количественный (2) и количественный (3). В первом варианте аналитическим критерием служит число ступеней линий (n) без корректировки, во втором—число ступеней (n) с корректировкой уровня фотопластинки по стандарту, в третьем—разность числа ступеней (Δn) аналитической линии и линии железа, присутствующего во всех пробах практически в постоянном количестве. В третьем случае опробованы разновидности с использованием линий железа 2866 Å (3-а), 3298 Å (3-б) и полусуммы чисел их ступеней (3-в).

В табл. 2 приведены среднеквадратичные стандартные отклонения указанных вариантов метода для линии никеля 2992 Å.

Таблица 2

Среднеквадратичные стандартные отклонения, выраженные в долях ступеней

Вариант метода анализа	1	2	3—а	3—б	3—в
σ_n ($\sigma_{\Delta n}$)	0,26	0,21	0,20	0,19	0,15

Для дальнейшего эксперимента выбраны 1, 2 и 3-в варианты метода анализа, среднеквадратичные погрешности которых различаются в 1,3 раза:

$$\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\sigma_2}{\sigma_{3-B}} = 1{,}3\right).$$

Для исключения систематических ошибок, обусловленных различием валового состава проб и эталонов, рассмотрен вариант оценки содержаний в эталонных пробах по градуированным графикам, построенным на основании этих же эталонов (для 2 и 3-в вариантов).

Закономерности распределения рассмотрены отдельно для аналитических критериев (n и Δn) и полученных по ним оценкам содержаний элементов.

Таким образом, для шести моделированных распределений каждого элемента получаем 36 распределений аналитических оценок.

Для краткости условимся называть распределение концентраций никеля в моделированной совокупности эталонных проб исходным распределением, распределение аналитических оценок этих концентраций—результирующим распределением, соответственно параметры распределения—исходными и результирующими.

В табл. 3 и 4 представлены параметры всех вариантов исходных и результирующих распределений для никеля. На рис. 1 для некоторых выборок представлены исходные распределения, экспериментальные результирующие гистограммы и (в двух случаях) апроксимирующие их нормальные распределения.

В табл. 3 и 4 приняты следующие обозначения: $\bar{n}$, $\overline{\Delta n}$, $\bar{C}\%$, S_n, $S_{\Delta n}$, $S_{C\%}$ —средние арифметические значения и среднеквадратичные отклонения результирующих распределений соответственно—ступеней, раз-

ности ступеней и концентраций, m и S—средние арифметические и среднеквадратичные отклонения исходных распределений, A—асимметрия, E — эксцесс: $K_A = \frac{A}{\sigma_A}$ и $K_E = \frac{E}{\sigma_E}$ —критерии апроксимации распределения нормальным законом, V — коэффициент вариации.

Далее рассматриваются некоторые закономерности, вытекающие из приведенных данных.

Средние значения ступеней ($\bar{n}$) и их разностей ($\Delta\bar{n}$) распределений 1 (I—IV), 2 (I—IV), 3 (I—IV) (табл. 1), соответствующих исходным распределениям, имеющим одинаковые средние, весьма близки.

Дисперсии тех же распределений увеличиваются соответственно увеличению исходных дисперсий, что доказывает чувствительность всех вариантов методов анализа к изменению исходной дисперсии.

Таблица 3

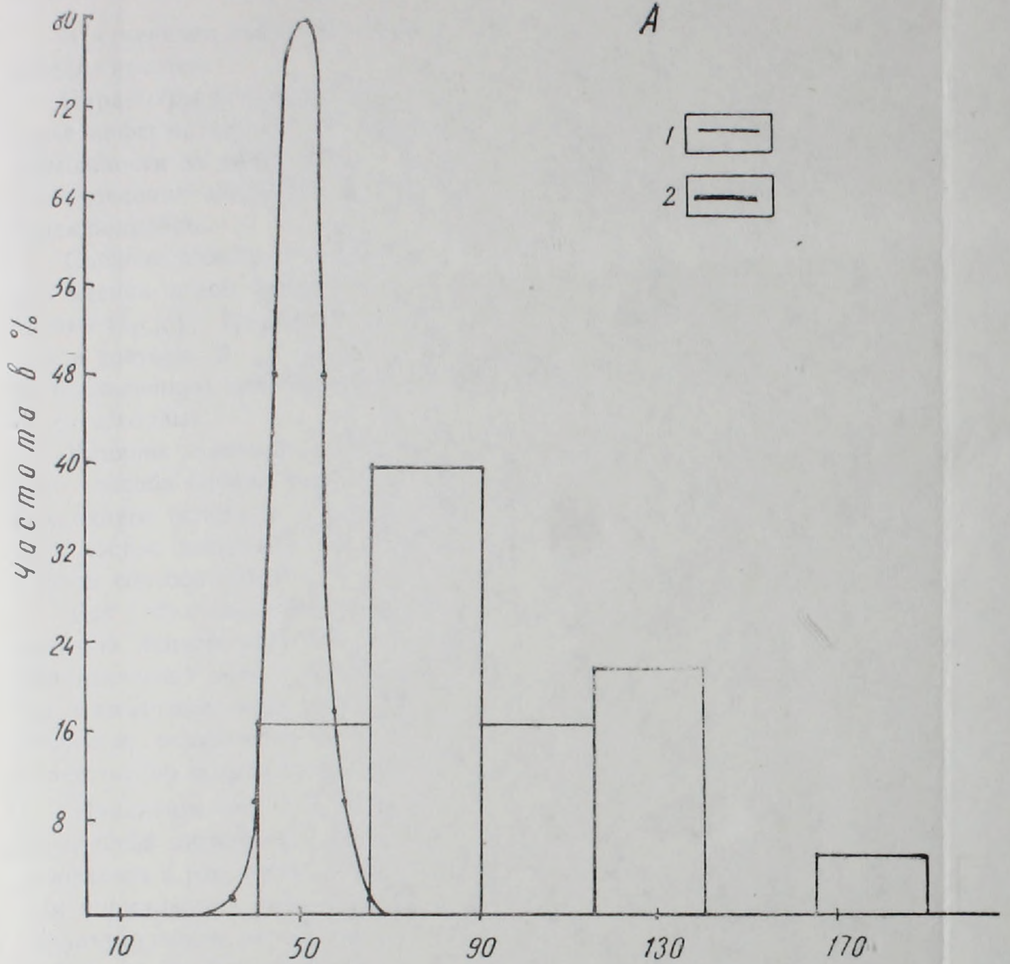
Параметры результирующих распределений числа ступеней линии никеля 2992 Å

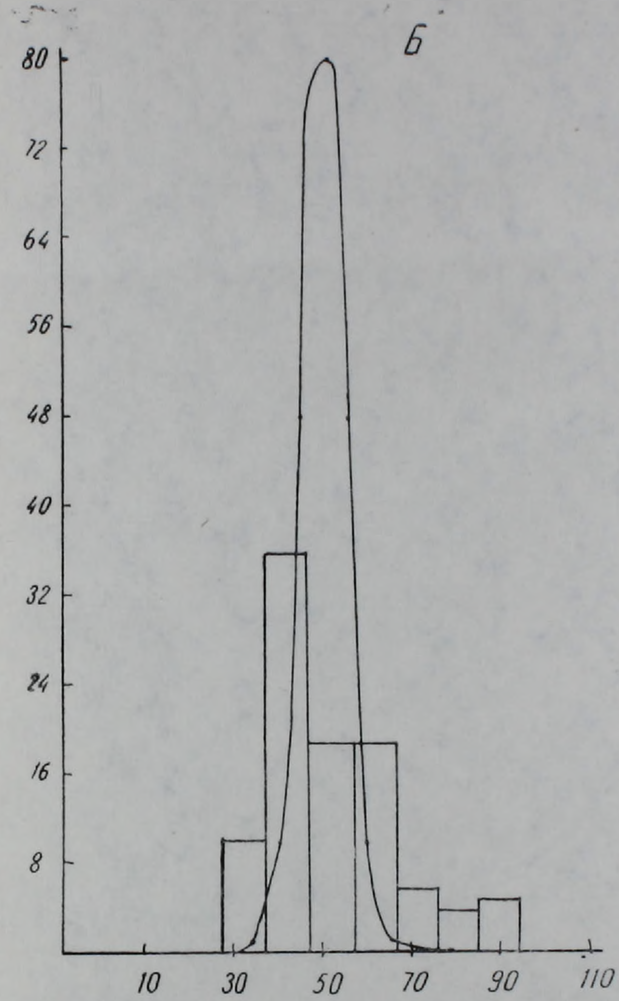
Распределение	Аналитический критерий								
	n (1)			n с поправкой (2)			Δn (3)		
	$\frac{\bar{n}}{S_n}$	$\frac{A}{K_A}$	$\frac{E}{K_E}$	$\frac{\bar{n}}{S_n}$	$\frac{A}{K_A}$	$\frac{E}{K_E}$	$\frac{\overline{\Delta n}}{S_{\Delta n}}$	$\frac{A}{K_A}$	$\frac{E}{K_E}$
I	$\frac{6,34}{0,29}$	$\frac{0,39}{1,4}$	$\frac{1,06}{1,89}$	$\frac{6,15}{0,25}$	$\frac{0,45}{2,29}$	$\frac{-0,76}{-1,36}$	$\frac{0,39}{0,21}$	$\frac{0,62}{2,14}$	$\frac{0,83}{1,48}$
II	$\frac{6,31}{0,35}$	$\frac{0,29}{1,21}$	$\frac{-0,45}{-0,94}$	$\frac{6,1}{0,30}$	$\frac{0,24}{0,95}$	$\frac{-0,5}{-1,0}$	$\frac{0,40}{0,25}$	$\frac{-0,014}{-0,06}$	$\frac{-0,15}{-0,31}$
III	$\frac{6,30}{0,41}$	$\frac{0,10}{0,45}$	$\frac{-0,43}{-0,96}$	$\frac{6,1}{0,40}$	$\frac{-0,2}{0,91}$	$\frac{-0,27}{-0,6}$	$\frac{0,40}{-0,36}$	$\frac{-0,23}{-1,0}$	$\frac{0,09}{0,2}$
IV	$\frac{6,30}{0,46}$	$\frac{0,25}{1,14}$	$\frac{0,059}{0,14}$	$\frac{6,08}{0,44}$	$\frac{-0,24}{-1,05}$	$\frac{0,44}{1,0}$	$\frac{0,40}{0,39}$	$\frac{-0,25}{-1,14}$	$\frac{-0,08}{-0,18}$
V	$\frac{5,63}{0,29}$	$\frac{-0,018}{-0,051}$	$\frac{0,61}{0,78}$	$\frac{5,44}{0,27}$	$\frac{0,092}{0,23}$	$\frac{-0,73}{-0,9}$	$\frac{-0,25}{0,24}$	$\frac{0,24}{0,62}$	$\frac{-0,28}{-0,36}$
VI	$\frac{6,80}{0,32}$	$\frac{0,29}{0,72}$	$\frac{-0,56}{-0,72}$	$\frac{6,60}{0,28}$	$\frac{0,072}{0,18}$	$\frac{-0,39}{-0,5}$	$\frac{0,9}{0,26}$	$\frac{0,036}{0,09}$	$\frac{-1,15}{-1,47}$

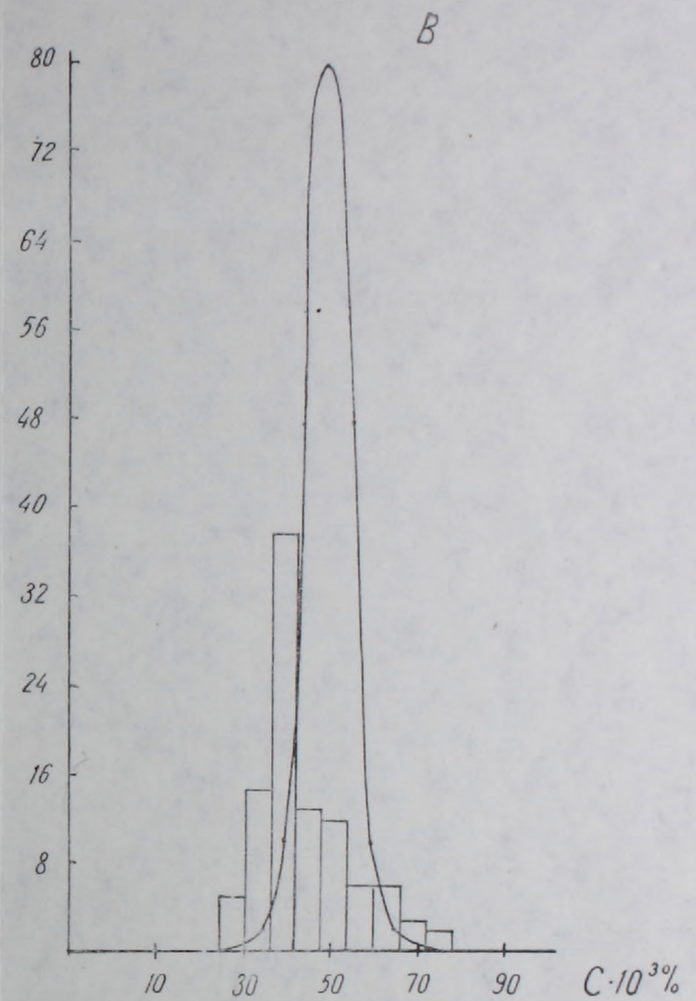
Для распределений с равными исходными дисперсиями, но разными средними (V, I, VI) результирующие дисперсии с 95% доверительной вероятностью не различаются.

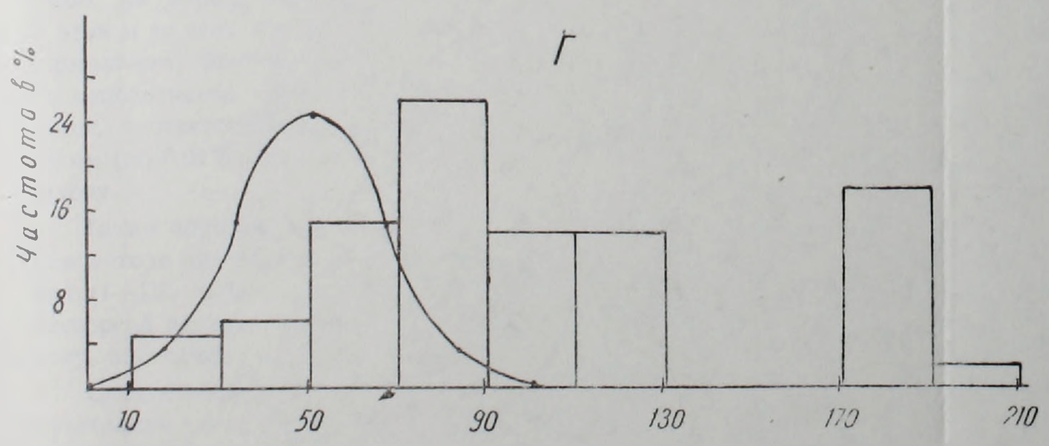
Результирующие дисперсии распределений, соответствующих одному и тому же исходному распределению, уменьшаются с увеличением точности метода.

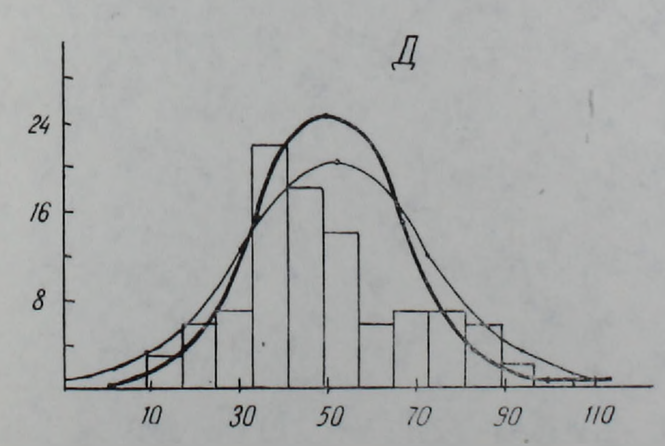
Для всех трех вариантов метода анализа распределения аналитических критериев (n, Δn) подчиняются нормальному закону. Величина асимметрии указанных распределений уменьшается, переходя из положительной в отрицательную при увеличении исходной дисперсии (от I к IV по столбцам) и точности метода (от 1 к 3 по строкам).











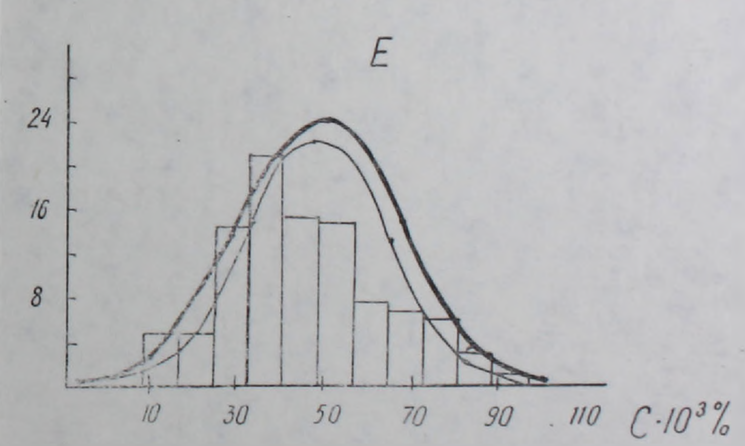
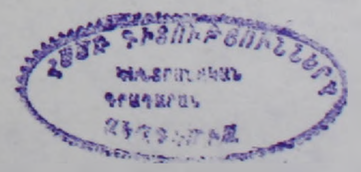


Рис. 1. Графики моделированных функций распределения содержаний *Ni* (1), гистограммы распределения аналитических оценок содержаний и графики апроксимирующих их функций (2). Варианты выборок (табл. 4). А—I_1, Б—I_2, В—I_3, Г—IV_1, Д—IV_2, Е—IV_3.



В изменении величины эксцесса определенных закономерностей не прослеживается.

Параметры результирующих распределений концентраций (табл. 4) более информативны, чем параметры распределения ступеней ввиду возможности их сравнения с исходными параметрами. В связи с этим распределения аналитических оценок концентраций рассмотрены нами более подробно.

Средние каждого из исходных распределений во всех трех способах оценки в той или иной степени искажены. При первом способе оценки (1_{I-IV} средние значения завышены почти в два раза, при втором и третьем (2_{I-IV} и 3_{I-IV}) отклонение средних незначительно и, за исключением выборки 3(I), с 5% уровнем значимости не отличаются от исходных.

Влияние величины исходной дисперсии на оценку средних для каждого способа оценки выявляется сравнением выборок I—IV, имеющих одинаковые исходные средние. Тенденция к увеличению среднего вместе с ростом дисперсии определенным образом проявляется лишь при первом способе оценки.

Все результирующие распределения имеют существенную положительную асимметрию (при нулевой исходной). Увеличение точности аналитической оценки вызывает четкую тенденцию уменьшения величины асимметрии лишь при больших исходных дисперсиях (III и IV). Величина асимметрии, за некоторым исключением, уменьшается соответственно возрастанию исходной дисперсии (I—IV).

Изменение эксцесса исходных распределений при наложении аналитической дисперсии аналогично изменению асимметрии. Отличие заключается в том, что его величины не выходят за пределы, допустимые для нормального распределения. Вследствие большой асимметрии все результирующие распределения, оцененные первым аналитическим способом, не апроксимируются нормальным законом (рис. 1, табл. 4). В этом и во всех других случаях в качестве критерия принадлежности нормальному закону, кроме величины дисперсии асимметрии и эксцесса, использовано также *x*-распределение. Результирующие распределения, соответствующие исходным распределениям с малыми дисперсиями (до 0,01%) по той же причине также не подчинены нормальному закону.

Таким образом при приближенно-количественном и более уточненном методе аналитической оценки в ряду результирующих распределений (I—IV, табл. 4), расположенных по мере увеличения исходных дисперсий первые два распределения не подчиняются нормальному закону, последние сохраняют исходный нормальный закон.

Следует отметить, что закономерности этой трансформации распределений концентраций весьма идентичны отмеченному выше изменению величины асимметрии распределения аналитических параметров. При этом сохранение исходного нормального закона распределения

Таблица 4

Параметры исходных и результирующих распределений концентрации никеля

Распределение	Параметры исходных распределений	Объемы выборки (число проб)	Метод анализа: Полуколичественный (1) $\frac{\bar{C}\,\%}{S_{C\%}}$	V	$\frac{A}{K_A}$	$\frac{E}{K_E}$	Приближенно-количественный (2) $\frac{\bar{C}\,\%}{S_{C\%}}$	V	$\frac{A}{K_A}$	$\frac{E}{K_E}$	Количественный (визуальн.) (3) $\frac{\bar{C}\,\%}{S_{C\%}}$	V	$\frac{A}{K_A}$	$\frac{E}{K_E}$
I	$m = 0{,}05\%$ $S = 0{,}005\%$ $V = 10\%$	78	$\frac{0{,}093}{0{,}033}$	35,5	$\frac{0{,}97}{3{,}4}$	$\frac{0{,}30}{0{,}55}$	$\frac{0{,}051}{0{,}014}$	27,6	$\frac{0{,}98}{3{,}5}$	$\frac{0{,}045}{0{,}08}$	$\frac{0{,}045}{0{,}010}$	22,0	$\frac{0{,}93}{3{,}33}$	$\frac{0{,}60}{1{,}1}$
II	$m = 0{,}05\%$ $S = 0{,}01\%$ $V = 20\%$	100	$\frac{0{,}094}{0{,}039}$	41,5	$\frac{0{,}99}{4{,}08}$	$\frac{-0{,}11}{-0{,}23}$	$\frac{0{,}050}{0{,}016}$	32,0	$\frac{0{,}8}{3{,}2}$	$\frac{-0{,}32}{-0{,}64}$	$\frac{0{,}018}{0{,}014}$	29,2	$\frac{0{,}95}{3{,}3}$	$\frac{0{,}5}{1{,}0}$
III	$m = 0{,}05\%$ $S = 0{,}015\%$ $V = 30\%$	120	$\frac{0{,}095}{0{,}047}$	49,5	$\frac{0{,}83}{3{,}7}$	$\frac{-0{,}29}{-0{,}6}$	$\frac{0{,}052}{0{,}020}$	38,4	$\frac{0{,}64}{2{,}9}$	$\frac{-0{,}15}{-0{,}34}$	$\frac{0{,}047}{0{,}016}$	34,0	$\frac{0{,}48}{2{,}18}$	$\frac{0{,}44}{0{,}9}$
IV	$m = 0{,}05\%$ $S = 0{,}0165\%$ $V = 33\%$	125	$\frac{0{,}10}{0{,}051}$	51,0	$\frac{0{,}66}{3{,}0}$	$\frac{-0{,}46}{-1{,}05}$	$\frac{0{,}051}{0{,}021}$	41,0	$\frac{0{,}038}{0{,}17}$	$\frac{-0{,}2}{-0{,}45}$	$\frac{0{,}047}{0{,}018}$	38,3	$\frac{0{,}44}{1{,}95}$	$\frac{-0{,}31}{-0{,}7}$
V	$m = 0{,}025\%$ $S = 0{,}005\%$ $V = 20\%$	40	$\frac{0{,}043}{0{,}012}$	27,9	$\frac{0{,}72}{1{,}8}$	$\frac{0{,}16}{0{,}21}$	$\frac{0{,}026}{0{,}0082}$	31,5	$\frac{1{,}02}{2{,}6}$	$\frac{0{,}98}{1{,}26}$	$\frac{0{,}024}{0{,}0076}$	32,0	$\frac{0{,}79}{2{,}05}$	$\frac{-0{,}09}{-0{,}1}$
VI	$m = 0{,}085\%$ $S = 0{,}005\%$ $V = 5{,}9\%$	40	$\frac{0{,}15}{0{,}051}$	34,0	$\frac{0{,}60}{1{,}5}$	$\frac{0{,}82}{1{,}0_5}$	$\frac{0{,}079}{0{,}019}$	21,0	$\frac{-0{,}10}{-0{,}26}$	$\frac{1{,}11}{1{,}42}$	$\frac{0{,}078}{0{,}019}$	23,0	$\frac{0{,}81}{2{,}1}$	$\frac{-0{,}55}{-0{,}69}$

концентраций хорошо совпадает с переходом асимметрии распределений аналитических параметров к отрицательным значениям.

Распределения V, I и VI позволяют сравнить выборки с одинаковой исходной дисперсией ($S=0{,}005\%$) и различными средними ($m_V=0{,}025\%$, $m_I=0{,}05\%$ и $m_V'=0{,}085\%$). Результирующие дисперсии для них существенно различаются, возрастая пропорционально росту среднего. Несмотря на это, даже наиболее «грубый» полуколичественный анализ хотя и приводит к увеличению разультирующих дисперсий и смещению средних значений концентраций, однако сохраняет соотношение последних ($\bar{C}_V:\bar{C}_I:\bar{C}_{VI}=1:2{,}16:3{,}48$) по сравнению с исходным ($m_V:m_I:m_{VI}=1:2:3{,}4$).

Распределения V, I и VI позволяют рассмотреть также влияние величины среднего значения концентрации на исходный закон распределения. Распределения V и VI сохраняют исходный нормальный закон при всех способах аналитической оценки, в то время как нормальный закон первого распределения трансформируется даже при наиболее точном из них. Таким образом причиной трансформации исходного нормального закона распределения является не только определенное соотношение величин исходной и аналитической дисперсий, как это отмечается в литературе [8], но и величина исходной средней.

Приведенные данные показывают, что закон и параметры результирующего распределения находятся в сложной зависимости от закона и параметров как исходного распределения, так и распределения аналитической ошибки. В зависимости от соотношения последних исходное нормальное распределение аналитически может быть оценено как нормальное, или отличающееся от него. Следовательно, часто встречающееся в геологии отождествление законов распределения концентраций и распределения их аналитических оценок допустимо лишь в ограниченном числе случаев, когда можно доказать его корректность. Полученные соотношения не противоречат, но несколько сложнее чем зависимости, получаемые по правилу композиции нормальных законов, если принять распределение аналитической ошибки за нормальное с постоянными параметрами. Однако, как известно из литературы и подтверждается настоящим экспериментом, параметры и возможно само распределение аналитической ошибки в ступенях, и тем более в концентрациях, изменяются в зависимости от величины анализируемых концентраций, что не позволяет теоретически изучить указанные соотношения без предварительного исследования особенностей распределения аналитической ошибки.

В связи с тем, что описанные количественные соотношения важны как для геохимической, так и спектроскопической практики, представляется целесообразным продолжение их изучения с целью установления количественных соотношений между рассмотренными параметрами в широком диапазоне химических элементов, концентраций, законов их распределения и методов анализа.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 4.IV.1976.

Ա. Ա. ԱՎԱԳՅԱՆ, Դ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

ՄՈԴԵԼԱՅՎԱԾ ՆՈՐՄԱԼ ԲԱՇԽՈՒՄՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ԳՆԱՀԱՏՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Գեոքիմիական վիճակագրական բաշխումները հանդիսանում են ապարներում քիմիական տարրերի (բնական) կոնցենտրացիաների բաշխման անալիտիկ գնահատում։ Նրանք ենթարկվում են նորմալ, լոգարիթմական նորմալ և այլ օրենքներին։

Աշխատանքի նպատակն է ուսումնասիրել անալիտիկ սխալի հետևանքով բնական բաշխման օրենքի փոփոխությունը։ Դա կատարված է նորմալ բաշխման ընդհանրությունների անալիտիկ գնահատման օգնությամբ։ Նշված ընդհանրությունները կազմված են որոշակի թվով էտալոնային նմուշներից և նրանց տրված են որոշակի պարամետրեր՝ միջին, դիսպերսիա, ասիմետրիա և էքսցես։

Ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ անալիտիկ գնահատման բաշխման օրենքը բարդ կախման մեջ է գտնվում բնական և անալիտիկ սխալների բաշխման պարամետրերից՝ միջինից և դիսպերսիայից։ Վերջիններիս մեծությունների հարաբերությունից է կախված անալիտիկ գնահատման բաշխման ֆունկցիայի տեսքը։

Հետևաբար, բնական բաշխման նույնացումը նրա անալիտիկ գնահատման հետ, որն ընդունված է գեոքիմիական ուսումնասիրությունների ժամանակ, ընդհանուր առմամբ անթույլատրելի է։ Դա հնարավոր է միայն այն դեպքում, երբ նման նույնացման ճշմարտությունն ապացուցված է։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Вистелиус А. Б.* Модели процессов и парагенетический анализ. Геология и геофизика, № 7, 1963.
2. *Минеева И. Г., Коробков В. И.* Микрораспределение радиоактивных элементов в калиевых щелочных породах. Геохимия, № 7, 1966.
3. *Мкртчян Г. М., Мартиросян М. Я.* К вопросу о точном воспроизведении условий и повышении правильности полного спектрального анализа геологических материалов. В сб. тезисов докладов Первой научно-техн. конф. по эталонированию, унификации и стандартизации методов спектрального анализа. Тбилиси, 1966.
4. *Нарсеев В. А., Бугаец А. Н.* Фосфор в гранитоидах Калбы. Вестн. АН Каз. ССР, № 2, 1963.
5. *Пароникян В. О.* О нормальном распределении содержаний элементов в рудах и минералах. Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, № 1, 1970.
6. *Родионов Д. А.* Функции распределения содержаний элементов и минералов в изверженных горных породах. М., «Наука», 1964.
7. *Русанов А. К., Райхбаум Я. Д., Калинин С. К., Фалькова О. Б.* Современные методы спектрального анализа в геологии и геохимии. В сб. «Прикладная спектроскопия», Минск, 1974.
8. *Ткачев Ю. Н., Юдович Я. Э.* Статистическая обработка геохимических данных. «Наука», Л., 1975.
9. *Толстой М. И., Остафийчук И. М.* Некоторые закономерности статистического распределения химических элементов в горных породах и их использование для геохимических целей. Геохимия, № 10, 1963.

10. *Шаевич А. Б.* Метрологические аспекты количественного спектрального анализа. В сб. тезисов докл. Первой Всес. конф. по новым методам спектрального анализа и их промышленным применениям. Свердловск, 1975.
11. *Ahrens L. H.* The lognormal distribution of the elements. Geochim. et Cosmochim. Acta, 5, 49, 1955.
12. *Shaw D. M.* Element distribution laws in Geochemistry. Geochim. et Cosmochim. Acta, V. 23, № 1—2, 1961.